

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-519237

(P2001-519237A)

(43) 公表日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テコード* (参考)

B 0 5 D 1/02

B 0 5 D 1/02

Z 3 B 1 5 4

7/00

7/00

F 4 D 0 7 5

D 0 6 B 1/02

D 0 6 B 1/02

4 L 0 3 1

D 0 6 M 23/10

D 0 6 M 23/10

4 L 0 5 5

D 2 1 H 23/50

D 2 1 H 23/50

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2000-515701(P2000-515701)

(86) (22) 出願日 平成10年10月9日 (1998. 10. 9)

(85) 翻訳文提出日 平成12年4月7日 (2000. 4. 7)

(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 8 / 2 1 3 8 2

(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 1 9 0 8 1

(87) 国際公開日 平成11年4月22日 (1999. 4. 22)

(31) 優先権主張番号 6 0 / 0 6 2 , 0 2 8

(32) 優先日 平成9年10月10日 (1997. 10. 10)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, JP, KR, MX, NO, SG, SK, US

(71) 出願人 ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスチック・テクノロジー・コーポレーション

アメリカ合衆国06817コネティカット州ダンバリー、オールド・リッジバリー・ロード39

(72) 発明者 ケニス アンドルー ニールセン

アメリカ合衆国 25303 ウェストバージニア、チャールストン、ストラトフォードブレイス 108

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シート材料への添加剤組成物の噴霧適用

(57) 【要約】

本発明は、紙製品、テキスタイル製品又は可撓性シート製品のようなシート材料製品の製造において、噴霧用媒体として二酸化炭素及びエタンのような圧縮流体を使用することによって、添加剤物質を含有する添加剤組成物を噴霧適用するための方法に関する。高粘性であり且つ水及び(又は)揮発性溶媒実質上含まない添加剤組成物をシート材料に適用することができる。また、水分が減少した水性添加剤組成物もシート材料に適用することができる。好ましい噴霧方法の一つは、添加剤組成物が迅速に搬送されるシート材料に噴霧工程中に適用されるときに適用効率及び品質を向上させ得る均一な噴霧パターン及び狭い液滴寸法分布を生じさせる圧縮流体の減圧性噴霧パターンを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート材料製品の製造においてシート材料に添加剤組成物を噴霧適用するにあたり、

(1) 密閉加圧装置系において添加剤組成物と圧縮流体を含有する液状混合物を形成させ、ここに該液状混合物は

(a) 少なくとも1種の添加剤物質を含有する添加剤組成物、及び

(b) 該液状混合物を噴霧できるようにさせる量で存在し、該添加剤組成物と共に液状混合物を形成し且つ0℃の温度及び1気圧の標準状態(STP)で気体である圧縮流体

を含むものとし、

(2) 該液状混合物をオリフィスに少なくとも約500psiの圧力で通すことにより該混合物を噴霧して噴霧を形成させ、

(3) 該添加剤組成物を含有する噴霧を該シート材料に適用して、剥離シート又は防水加工テキスタイル製品ではないシート材料製品を生成させることを含む、添加剤組成物をシート材料に噴霧適用させるための方法。

【請求項2】 該シート材料が紙、テキスタイル又は可撓性シート材料である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 該シート材料が紙繊維を含有するか又は紙である請求項1に記載の方法。

【請求項4】 該シート材料が紙繊維を含有し、該シート材料製品がティッシュペーパーである請求項1に記載の方法。

【請求項5】 該ティッシュペーパー製品が衛生用ティッシュ、家庭用ティッシュ、産業用ティッシュ、美容用ティッシュ、化粧用ティッシュ、ソフトティッシュ、吸収性ティッシュ、医療用ティッシュ、トイレットペーパー、ペーパータオル、ペーパーナプキン、ペーパークロス及びペーパーリネンよりなる群から選択される請求項4に記載の方法。

【請求項6】 該添加剤組成物がシート材料を含有する搬送されるウェブの少なくとも一方の表面に適用される請求項3に記載の方法。

【請求項7】 該搬送されるウェブが少なくとも部分的に乾燥された後に該

添加剤組成物が該ウェブに適用される請求項6に記載の方法。

【請求項8】 該液状混合物が揮発性有機溶媒及び水を実質上含まない請求項1に記載の方法。

【請求項9】 該液状混合物が水を実質上含まない請求項1に記載の方法。

【請求項10】 該噴霧が減圧性噴霧である請求項1に記載の方法。

【請求項11】 該圧縮流体が、二酸化炭素又はエタンであって、該液状混合物が噴霧される温度及び圧力で超臨界流体である請求項1に記載の方法。

【請求項12】 該添加剤物質が柔軟剤、緩和剤、滑剤、給湿剤、ローション、クリーム、コンディショナー、吸収剤、親水剤、剥離剤、界面活性剤、オイル、ワックス、シリコーン、鉱油、ラノリン、誘導体化ラノリン、アロエエキス、脂肪族アルコール、脂肪酸エステル、ポリヒドロキシ化合物、第四アンモニウム化合物及びこれらの混合物よりなる群から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項13】 添加剤組成物がシート材料に対して、まず該添加剤組成物を表面に適用し、次いで該表面を該シート材料と接触させることにより該添加剤物質を該表面から該シート材料に転写させることによつて適用される請求項1に記載の方法。

【請求項14】 (1) 密閉加圧装置系において水性添加剤組成物と圧縮流体を含有する液状混合物を形成させ、ここに該液状混合物は

(a) 水と少なくとも1種の添加剤物質を含有する水性添加剤組成物、及び

(b) 該液状混合物を減圧性噴霧を形成できるようにさせる量で存在し、該添加剤組成物と共に液状混合物を形成し且つ0℃の温度及び1気圧の標準状態(STP)で気体である圧縮流体を含むものとし、

(2) 該液状混合物をオリフィスに少なくとも約40℃及び減圧性噴霧を形成させるのに十分な圧力で周囲環境に通し、そこで該液状混合物中の水の少なくとも一部分が蒸発し且つ該水性添加剤組成物を含有する噴霧が紙材料又はテキスタイル材料に適用されて紙製品又はテキスタイル製品を生成させるようにすることを含み、紙製品又はテキスタイル製品の製造において紙又はテキスタイルシート材料に一層乾燥した水性添加剤組成物を噴霧適用するための方法。

【請求項15】 搬送されるウェブが少なくとも部分的に乾燥された後に該水性添加剤組成物が該ウェブの少なくとも一方の表面に適用される請求項6に記載の方法。

【請求項16】 テキスタイル製品の製造においてテキスタイルシート材料に添加剤組成物を噴霧適用するにあたり、

(1) 密閉加圧装置系において添加剤組成物と圧縮流体を含有する液状混合物を形成させ、ここに該液状混合物は

(a) 少なくとも1種の添加剤物質を含有する水性添加剤組成物、及び

(b) 該液状混合物を噴霧できるようにさせる量で存在し、該添加剤組成物と共に液状混合物を形成し且つ0℃の温度及び1気圧の標準状態(STP)で気体である圧縮流体

を含むものとし、

(2) 該液状混合物をオリフィスに少なくとも約500psiの圧力で通すことによって該液状混合物の噴霧を形成させ、

(3) 該添加剤組成物を含有する噴霧を該テキスタイルシート材料に適用して、防水加工テキスタイル製品ではないテキスタイル製品を生成させることを含む、テキスタイルシート材料に添加剤組成物を噴霧適用するための方法。

【請求項17】 該圧縮流体が、該液状混合物が噴霧される温度及び圧力で少なくとも1種の超臨界流体を含む請求項16に記載の方法。

【請求項18】 該噴霧が減圧性噴霧であり且つ該液状混合物中の該圧縮流体が液状混合物が噴霧される温度及び圧力で超臨界流体である請求項16に記載の方法。

【請求項19】 可撓性シート製品の製造において可撓性シート材料に添加剤組成物を噴霧適用するにあたり、

(1) 密閉加圧装置系において添加剤組成物と圧縮流体を含有する液状混合物を形成させ、ここに該液状混合物は

(a) 該可撓性シート材料に少なくとも付着でき、その中に浸透でき又はそれにより吸収され得る少なくとも1種の添加剤物質を含有する水性添加剤組成物、

及び

(b) 該液状混合物を噴霧できるようにさせる量で存在し、該添加剤組成物と共に液状混合物を形成し且つ0℃の温度及び1気圧の標準状態 (S T P) で気体である圧縮流体

を含むものとし、

(2) 該液状混合物をオリフィスに少なくとも約500 p s i の圧力で通すこと
によって該液状混合物の噴霧を形成させ、

(3) 該添加剤組成物を含有する噴霧を該可撓性シート材料の表面の少なくとも一方に適用して、剥離シート又は防水加工テキスタイル製品ではない可撓性シート製品を生成させる

ことを含む、可撓性シート材料に添加剤組成物を噴霧適用するための方法。

【請求項20】 該可撓性シート材料がプラスチックフィルム、プラスチック積層体シート、プラスチック強化シート、プラスチック含浸シート、ゴムシート、皮革、繊維強化シート、多孔質シート、スクリーンシート材料、押出フィルム、複合シート及び複合積層シート材料よりなる群から選択される請求項19に記載の方法。

【請求項21】 該噴霧が減圧性噴霧である請求項19に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

発明の分野

本発明は、一般に、シート材料製品の製造において紙、テキスタイル及び可撓性シートのようなシート材料に添加剤組成物を適用する分野に関する。さらに詳しくは、本発明は、シート材料製品の製造において、圧縮流体を使用して低い揮発性溶媒レベル及び高い粘度で霧化及び噴霧形成を高めることによってシート材料に添加剤組成物を噴霧適用するための方法に関する。

【 0 0 0 2 】

発明の背景

多くの産業的方法は、被覆、接着剤及び添加剤を適用し又は乾燥材料を噴霧するために揮発性溶媒を含有する液状組成物を噴霧する。溶媒は、種々の機能、例えば、材料を溶解させ、エマルジョン及び分散体のためのキャリアー媒体を提供し、噴霧のために粘度を低下させ、及び適用したときに適切な流動特性、例えば基材上でのフィルムの形成又は多孔質若しくは吸収性材料への浸透を与えるという機能を達成する。しかし、有機溶媒は、作業所及び環境空気の主たる汚染源であり、製造プロセスにおける火災の危険になり得る。

【 0 0 0 3 】

従って、これらの問題を回避するための溶媒として水がしばしば使用される。しかし、水も、製造プロセスにおいてその使用を最小限にさせることを所望させる好ましくない特性を有し得る。噴霧される多くの材料は、水に溶解しないので、それを水に安定な形で乳化又は分散させるのに界面活性剤のような化学薬品を使用しなければならない。水は比較的低い蒸発速度及び高い蒸発熱を有するので、製品の乾燥は遅くなり、エネルギー集中的であり得るし、しばしばそれは乾燥速度を上昇させるために分解を惹起し得る温度に加熱されなければならない。水は揮発性有機溶媒よりも噴霧中で遅く蒸発するために、噴霧された組成物は、適切な適用のためには低すぎる粘度でしばしば付着されるので、性能は悪くなる可能性がある。さらに、いくつかの基材は水に耐性でなく、水の吸収により劣化し、これは膨潤又は弱められた凝集性の原因となり、或いは水性組成物は水が高い

表面張力を有するか又は材料が疎水性であるために基質を適切に濡らさない。

【0004】

また、組成物の上首尾で且つ経済的な噴霧適用は、揮発性溶媒及び噴霧された組成物の粘度特性に加えて、噴霧方法により生じる噴霧の性質に依存する。噴霧方法は、適用に依存する好ましい液滴寸法を有し、且つ、劣った適用品質を典型的に与える大きすぎる液滴と、典型的に噴霧過剰になり、有効でない付着と材料使用の増大を与える小さすぎる液滴との双方を最小限にさせる狭い液滴寸法分布を有する噴霧を生成させることが非常に望ましい。また、噴霧パターンは、組成物が適用中に均一に適用されるように均一な内部とテーパ状の縁を有するのが望ましい。噴霧は、過度に高く又は低い速度を有するべきではなく、或いは過度に乱流であるべきではない。噴霧ファンは所定の適用のために適切な幅を有し、組成物が意図した量及び位置で適用されるように良好なパターン制御を提供すべきである。また、噴霧方法は、揮発性溶媒の使用を最小限にし又はそれを省くために高粘性の組成物を霧化できることが望ましい。

【0005】

エアスプレー又はエアレススプレー法のような慣用の噴霧方法は、それぞれある種の好ましい性質を有するが、やはり、製造プロセスにおいて組成物を適用させるための有用性を制約させる望ましくない特性も有する。エアスプレー法は、調節自在の均一な羽毛状噴霧ファン及び微細な霧化を提供するが、それらは低い粘度、典型的には50～100センチボイズを要求するので、それらは多割合の揮発性溶媒を使用する。また、エアスプレーは非常に乱流性であって、それらは過剰噴霧になり且つ低い適用効率を与える多割合の小さすぎる液滴を有する非常に広い液滴寸法分布を生じさせる。エアレススプレー法は、少ない溶媒で高粘性材料を霧化できるが、粗い霧化と、多くの適用にとって望ましくない大きすぎる液滴寸法を典型的に生じさせる。また、エアレススプレー法は、組成物を均一に適用するのを困難にさせる不均一なテイリング又はフィッシュティリング噴霧パターンを生じさせる。

【0006】

エアレススプレーの慣用の霧化機構は斯界で知られている。一般に、材料は、

周囲空気と比べてその高い速度により誘発された剪断のために不安定になる液状フィルムとして周囲圧力でオリフィスを出る。波が液状フィルム内に成長し、不安定になり、液状フィラメントへと破れ、これも同様に不安定になり、破れて液滴になる。凝集のために霧化が起り、液体を共に保持している表面張力が剪断及び流体慣性力に圧倒され、これが液体を引き離す。しばしば、液状フィルムはオリフィスから目視できるほどに十分に伸びてから液滴に霧化される。噴霧は、一般に形状が角張っており、スプレーチップのファン幅等級に近似するファン幅を有する。粘性の散逸は霧化エネルギーを著しく減少させるので、高い粘度が粗い霧化を与える。用語“液状フィルム噴霧”及び“液状フィルム霧化”とは、ここで使用するときには、霧化がこの周知の機構で起る噴霧、噴霧ファン又は噴霧パターンを意味するものと理解されたい。液状フィルム噴霧は、材料が噴霧内で不規則に分布している“テイリング”又は“フィッシュテイル”噴霧パターンを特徴的に形成する。表面張力が中央よりは噴霧ファンの縁に多くの液体をしばしば集め、これは時として噴霧から分離する材料の粗く霧化されたジェットを生じる可能性がある。液状フィルム噴霧の例は、米国特許第 5, 057, 342 号の図 4 a、4 b、4 c、4 d、10 a、11 a、12 a 及び 12 b に並びに米国特許第 5, 009, 367 号の図 3 a、3 b、3 c、9 a、9 b 及び 9 c に写真で示されている。

【 0 0 0 7 】

二酸化炭素又はエタンのような超臨界流体又はサブ臨界圧縮流体は、高品質の被覆を適用するのに必要な微細な液滴寸法及び羽毛状の噴霧を生じさせ得る新しいエアレススプレー霧化機構を生じさせることができる。特定の理論と結びつけようと欲しないが、霧化は、二酸化炭素のような溶解した圧縮流体により生じ、噴霧混合物がスプレーオリフィスにおいて突然に圧力降下するときに過飽和になるものと信じられる。これはガス化のための非常に大きい駆動力を作り出し、非常に微細な二酸化炭素ガス気泡が溶液をガス-液体混合物に転換させる。これは、流れ速度に等しい点まで音速を低下させることによって流れ圧力を変化させ、これが流れを止め、大気圧まで降下する代わりに、流れが比較的高い圧力でオリフィスを出るものと信じられる。これは、噴霧混合物が大気圧まで自由に膨張す

る圧縮帯域をオリフィス内に作り出す。放出された二酸化炭素ガスは膨張し、普通は流体流れを束ねているであろう液体力を圧倒する膨張力を生じさせる。この膨張は、噴霧を平らな又は長円形のファンの形にする出口まで切った溝によってのみ拘束される。噴霧の幅は、溝のピッチを変えることによって調節される。霧化がスプレーオリフィスから離れる代わりに正にそこで起るものと思われるために、異なった霧化機構は明白である。オリフィスには液状フィルムは目視できない。さらに、噴霧は、典型的には、普通のエアレススプレーよりももっと広い角度でノズルを去り、エアスプレーと同様にテーパー状の縁を持った“羽毛状の”噴霧を生じさせる。これは、鋭く角張ったファンの代わりに、丸い放物形の噴霧ファンをしばしば生じさせる。この噴霧は、典型的に、同じスプレーチップにより生じる慣用のエアレススプレーよりも広いファン幅を有する。用語“減圧性噴霧”及び“減圧性霧化”とは、ここで使用するときには、ここで説明するようなこれらの特徴を有する噴霧、噴霧ファン又は噴霧パターンを意味するものと理解されたい。減圧性噴霧の例は、米国特許第5, 057, 342号の図3a、3b、3c、3d、3e、10b、11b、12c、12d及び13に並びに米国特許第5, 009, 367号の図4b、4c、8及び9dに写真で示されている。

【 0 0 0 8 】

液状フィルム噴霧は、二酸化炭素のような超臨界流体又はサブ臨界圧縮流体の濃度が増大するときに減圧性噴霧への遷移を受けることができる。また、この遷移は、好適な濃度について温度が上昇するときにも起こり得る。遷移は、比較的狭い範囲の温度又は圧力にわたって起る。濃度が増大すると、液状フィルム噴霧はまず形状が一般に角張ったままであり、組成物が二酸化炭素なしで噴霧されるときに得られる幅の特徴である比較的一定の又は僅かに増大した幅を有し、比較的大きい平均液滴寸法を有する。典型的に、目視できる液状フィルムがオリフィスに向かって後退することがわかる。霧化は、周囲空気との剪断により誘発される不安定性のために主として起る。噴霧パターンは主として液体力によって制御される。液状フィルム領域の境界は、典型的には、液状フィルムが消失する二酸化炭素濃度の付近で生じる。濃度が増大すると、噴霧は、それが液状フィルムから減圧性噴霧に変換し及び霧化機構が変化するとき、噴霧パターンが典型的に

劇的な変化（これは組成物に依存する）を受ける遷移領域を通過する。遷移噴霧の形状及び幅は、典型的には、二酸化炭素濃度の比較的小さい変化に対して著しく変化する。

【 0 0 0 9 】

いくつかの組成物については、噴霧パターンは、平らなファンから狭く不規則な円錐状噴霧に壊れ、次いで広く平らな放物形の減圧性噴霧に膨張する。時として、噴霧は、1個の丸いジェットか、或いは不規則な角度で離間した2個、3個、又はそれ以上のジェットに完全に壊れてから、減圧性噴霧に膨張する。その他の組成物については、噴霧パターンは大部分は平らのままであるが、中央は、噴霧が狭いときは大きく、次いで噴霧が減圧性噴霧に膨張するときは小さく、外に向かって広がる。時として、噴霧は、減圧性噴霧パターンが液状フィルム噴霧パターンの上に重なって形成するので平らなままであるが、同時に消失する。さらに他の組成物については、角張った噴霧パターンはまずもっと広くなり、次いで放物形状に変化する。

【 0 0 1 0 】

遷移噴霧は、霧化が二酸化炭素ガスの分解により実質上起因するようになるとしても、二酸化炭素からの膨張力も組成物の液体力も霧化及び噴霧パターンの形成を支配しないために、不規則であり、しばしば不安定である。異なったタイプの噴霧の遷移は異なった組成物の異なった表面張力及び流動学的性質のためである。

【 0 0 1 1 】

減圧性噴霧は、二酸化炭素濃度が減圧しつつある二酸化炭素の膨張力が出口圧力が增大するにつれて支配するようになるのに十分に高くなるときに生まれる。生じる減圧性噴霧は所望ならば実質上平らであることができ、大抵は形状が放物形であるが、ある場合にはオリフィスの近くで丸いよりもさらに角張っており、相当する液状フィルム噴霧よりもずっと広くできる。噴霧の境界付近では、減圧性噴霧は、若干のジェッチングを有し又は噴霧の中央で多少広がっていてよく、噴霧パターンは指状であってよい。しかし、これらは典型的に散逸し、噴霧パターンは高い圧縮流体濃度でさらに均一になる。

【 0 0 1 2 】

平らな減圧性噴霧は、広いことに加えて、典型的に、相当する液状フィルム噴霧よりも噴霧の平面にわたり厚みがある。液状フィルムから減圧性噴霧への遷移の特徴の一つは、噴霧の平均液的寸法の著しい減少である。米国特許第5, 057, 342号は、図12a～12dにおいて液状フィルムから減圧性噴霧への遷移の例を提供している。

【 0 0 1 3 】

一般に、減圧性噴霧領域は、溶解度限界以下であるがその近くで起り、これにより噴霧温度、圧力及び二酸化炭素濃度の適切な組み合わせを要求する。溶解度限界、従って減圧性噴霧に要求される噴霧条件は組成と共に変動する。2相領域のかなり内側での噴霧は被覆適用のためには回避される。何故ならば、相当な量の液状重合体相から液状二酸化炭素相に典型的に抽出されるからである。

【 0 0 1 4 】

有機溶媒の放出を削減するために、水性被覆が開発された。しかし、上述したように、水は高い蒸発速度を有しないので、しばしば不十分な量の水が噴霧から蒸発する。蒸発の遅い溶媒について非常に僅かな蒸発しか起らないとしても、減圧性噴霧は高められた水の蒸発を生じさせることが発見された。特定の理論と結びつけようと欲しないが、この高い蒸発速度は、溶解した圧縮流体の極めて迅速なガス化のために減圧性噴霧の形成中に起る異例なほどに高い物質移動速度に起因するものと信じられる。蒸発が早い溶媒及び中間の溶媒は、これらの強い質量移動条件によって蒸発が遅い溶媒よりももっと影響される。

【 0 0 1 5 】

紙の製造においては、添加剤組成物は、水が粘度低下剤及び揮発性溶媒である水性の溶液、エマルジョン又は分散体を使用することにより殆ど専ら適用される。しかし、添加剤を紙製造方法のウェットエンドで適用することはしばしば望ましくない。何故ならば、高価な添加剤が湿ったペーパーウェブからの排水中に失われるし、これは水の廃棄の問題を提起し、またウェットエンドで適用された添加剤はシートの制御を失わせる乾燥機及びティッシュペーパーのためのクレーパーの運転を妨げるからである。さらに、ウェットエンドで添加するときに表面

処理剤のようないくつかの添加剤を紙製品にどのように配合するかを制御することは困難である。従って、添加剤をドライエンドで適用することが望ましいが、水性添加剤組成物により適用される水は、乾燥された紙製品にとって有害である。例えば、7%以上の湿分の増加は紙を剥離させ得るし、キャリパー及び引張強さに有害な影響を及ぼす。例えば、9%の湿分はティッシュペーパーの場合に15%ほどまでに引張強さを低下させよう。また、水性組成物は、シート全体に浸透することができ、これは、しばしば最も効果的である表面に添加剤を留めるというよりはむしろ内部に拡散させることになる。水性添加剤組成物を適用するのに使用されるエアスプレー法は適切な適用のために低い粘度を要求するが、噴霧内の水を殆ど蒸発させないために、添加剤組成物は、望んでいるよりももっと湿ってペーパーウェブの上にしばしば付着される。しかし、水分の低下は不適切な霧化を与える。過剰の水の添加を補うために開示された方法の一つは、ペーパーウェブを過剰乾燥し加熱することであるが、これは過剰のエネルギーを消費し、ウェブの過剰乾燥又は過熱は有害となろう。

【 0 0 1 6 】

ホットメルトの水を含まない半固体又は固体状の添加剤組成物のような粘性組成物のエアレス霧化は、典型的に粗い霧化及び不均一な噴霧パターンを生じるが、これは噴霧される表面上に不適切な適用をもたらす。粘度をさらに低下させるためにホットメルトを高温に加熱することは噴霧される添加剤組成物の劣化を生じさせることになる。従って、このような組成物を適用するための好ましい適用方法としてグラビア被覆又は押出被覆が開示されている。

【 0 0 1 7 】

同様に、テキスタイルの製造においては、水を含まない表面処理剤のような添加剤組成物を適用できることが有益であろうし、又は慣用の噴霧法により可能であるよりも少ない水でもって適用される。このような適用は、添加後の乾燥を要求することなく添加剤組成物を効率的且つ効果的に適用させるであろう。

【 0 0 1 8 】

可撓性シート材料製品、例えばプラスチックフィルム、プラスチック積層シート、プラスチック強化シート、プラスチック含浸シート、ゴムシート、皮革、織

維強化シート、多孔質シート、スクリーンシート材料、押出フィルム、複合シート及び複合積層シート材料の製造においては、しばしば、添加剤をシート材料にそのシート特性を改変させ又は向上させるために適用する必要がある。しかし、水性添加剤組成物の使用はしばしば効果的ではない。何故ならば、シート材料は疎水性又は劣った湿潤性のために水と不相溶性であり、或いはシート材料の乾燥は禁止的であるからである。同様に、揮発性有機溶媒の使用はシート製品の可燃性又は分解、例えば膨潤若しくは溶媒の吸収のための可塑化による分解のためにしばしば望ましくないか、或いは適用された溶媒の適切な蒸発を行なうためには加工処理時間があまりにも短い。従って、水又は揮発性有機溶媒を使用せずに、或いは水及び（又は）溶媒の適用量を相当に削減させて、搬送される可撓性シート材料に添加剤組成物を噴霧適用することが有益であろう。

【 0 0 1 9 】

明らかに、紙、テキスタイル及可撓性シート製品のようなシート材料製品の製造において、添加剤組成物を水を含まず又は適用水分を削減させて適用を可能にし、揮発性有機溶媒を要求せず、霧化のため粘度を低下でき、及び許容される噴霧適用のために向上した噴霧特性及び液滴寸法を与えることができる、添加剤組成物を噴霧適用するための改善された方法に対するニーズが存在する。このような新しい技術は、現在の適用方法以上に利点を与えることの他に、これまで噴霧適用することができなかった新しい添加剤の開発及び適用も可能にさせる。何故ならば、それらは水に不溶性であり、分散できず、又は不相溶性であり、或いは揮発性有機溶媒を使用することなしには慣用の噴霧法により適切に霧化できなかったからである。

【 0 0 2 0 】

発明の概要

本発明により、上記のような目的を達成できる方法が発見された。本発明によれば、添加剤組成物が、紙製品、テキスタイル製品及可撓性シート製品のようなシート材料製品の製造において、水又は揮発性有機溶媒又は両者を実質上含まずに、或いは霧化のために粘度を低下させて、しかもこのような噴霧適用のため改善された噴霧特性及び液滴寸法でもって、シート材料に適用することができる。

改良されたシート材料製品は、高価な添加剤組成物を一層効率的に且つ効果的に使用して及び廃棄物の発生を少なくして製造することができる。

【 0 0 2 1 】

本発明は、シート材料製品の製造において少なくとも1種の添加剤物質を含有する添加剤組成物を噴霧適用するための方法を提供する。一般に、この方法は、

(1) 密閉加圧装置系において添加剤組成物と圧縮流体を含有する液状混合物を形成させ、

(2) 該液状混合物をオリフィスより噴霧して噴霧を形成させ、

(3) 該添加剤組成物を含有する噴霧をシート材料の表面に適用してシート材料製品を製造する

工程を含む。

【 0 0 2 2 】

本発明の好ましい観点から、この方法は、添加剤組成物が迅速に搬送されるシート材料に噴霧工程中に適用されるときに適用効率及び品質を改善させ得る均一な噴霧パターン及び狭い液滴寸法分布を生じさせる圧縮流体の減圧性噴霧を使用する。

【 0 0 2 3 】

また、本発明は、可撓性シート製品の製造において、添加剤組成物が可撓性シート材料に少なくとも付着でき、その中に浸透でき又はそれにより吸収できるようにした、添加剤組成物を可撓性シート材料に噴霧適用するための方法に関する。

【 0 0 2 4 】

本発明の具体的な説明

本発明を特に紙、テキスタイル及び可撓性シート材料からのシート材料製品の製造について説明する。シート材料は、その長さ及び幅に比べて薄い基本的に二次元の材料である。

【 0 0 2 5 】

シート材料製品の製造において本発明で利用できる添加剤組成物は、一般に、製品の性質又は性能を改変させ又は高めるか、或いはシート材料製品の製造にお

いてシート材料に適用しようと望む少なくとも1種の添加剤物質を含有する。これは、一般に、シート材料への噴霧適用のために好適である当業者に知られた任意の添加剤を包含する。

【 0 0 2 6 】

用語“紙製品”とは、ここで使用するときは、紙繊維を含有し、その他の材料も含有し得る任意のシート材料を包含するものと理解されたい。好適な紙繊維には、天然及び合成の繊維、例えば、セルロース繊維、製紙に使用される全ての種類の木材繊維、その他の植物繊維、例えば木綿繊維、リサイクル紙から得られた繊維、そして合成繊維、例えばレーヨン、ナイロン、ガラス繊維又はポリオレフィン繊維が包含される。紙製品は合成繊維のみからなっていてよい。天然繊維は、合成繊維と混合することができる。例えば、紙製品の製造においては、ペーパーウェブ又は紙材料は、ナイロン又はガラス繊維のような合成繊維により強化することができ、或いはプラスチック、重合体、樹脂又はローションのような非繊維質材料を含浸することができる。用語“ペーパーウェブ”及び“ウェブ”とは、ここで使用するときは、紙繊維を含有する形成しつつある紙シート材料、紙及び紙材料並びに形成されたこれらのものの双方を包含するものと理解されたい。紙製品は被覆された、積層された又は複合の紙材料であってよい。

【 0 0 2 7 】

本発明は、当業者に知られた紙製品の製造に使用することができる。このような紙製品には、筆記用紙、印刷用紙、産業用紙、全ての種類のティッシュペーパー、板紙、厚紙、荷造り紙、包装紙、紙接着剤シート、紙袋、ペーパークロス、タオル生地、壁紙、カーペット裏地、ペーパーフィルター、ペーパーマット、化粧紙、使い捨てリネン、衣料品などが含まれるが、これらに限定されない。

【 0 0 2 8 】

本発明は、当業者に知られたティッシュペーパー製品の製造に特別の用途を有する。好適なティッシュペーパー製品には、衛生用ティッシュ、家庭用ティッシュ、産業用ティッシュ、美容用ティッシュ、化粧用ティッシュ、ソフトティッシュ、吸収性ティッシュ、医療用ティッシュ、トイレットペーパー、ペーパータオル、ペーパーナプキン、ペーパーマット、ペーパーリネン

などが含まれる。普通の紙製品は、印刷等級（新聞、カタログ、グラビア印刷、刊行物、銀行券、文書、聖書、債券、台帳、文房具）、産業用等級（靴、袋、ライナーボード、波形材料、建築用紙、グリースプルーフ、グラシン紙）及びティッシュ等級（トイレット用、タオル生地、コンデンサー、包装紙）を包含する。

【 0 0 2 9 】

ティッシュペーパーは、フェルトプレスしたティッシュペーパー、柄付きの圧縮ティッシュペーパー又は大きく嵩張った圧縮してないティッシュペーパーであってよい。ティッシュペーパーは、クレープ付き又はクレープ付きでないもの、均質な又は多層構造のもの、層状にし又は層状にしてない（ブレンドした）もの、1層、2層又は3層以上のものであってよい。ソフト及び吸収性ペーパーティッシュ製品が消費者用ティッシュ製品にとって特に重要である。

【 0 0 3 0 】

板紙は、慣用の紙よりも厚く、重量があり、それほど柔軟性ではない。多くの硬質木材及び軟質木材種が、繊維を木材マトリックスから分離させる機械的及び化学的プロセスにより紙パルプを生成させるのに使用される。

化学的添加剤及び充填剤が紙製品に所望の物理的、光学的又は電気的性質を与えるために使用される。

【 0 0 3 1 】

連続抄紙機は広範囲にわたる機械的発展を遂げた。シリンダー機は、繊維スラリーを入れたバット内に据え付けたワイヤでカバーしたシリンダーを使用する。シリンダーが回転すると、水がスクリーンを通して中に流れ、ペーパーウェブが外側に形成される。紙繊維の湿ったウェブが頂部で取り出され、水を除去するためにプレスロールを通して水蒸気加熱された乾燥ドラムに通される。

【 0 0 3 2 】

ホウルドリニアー抄紙機が一般的であり、より複雑である。それは、幅が1～10mの実質的に任意の等級の紙又は板紙を生成させる。それは、排水装置により保持される長い連続ワイヤスクリーンからなる。繊維スラリー又は完成紙料が一端で入り、ワイヤより下に移動するときに水を失ってシートを形成し、これは

次いでプレス及び乾燥機に通される。完成紙料がフォーミングワイヤ上に付着したならば、それがウェブと呼ばれる。原料の調製及び希釈の後、流れスプレッダーが完成紙料を抄紙機の幅を横切ってヘッドボックスに均一に排出させ、そこで適当な圧力ヘッドがスラリーを適当な速度でスライスより動いているハウルドリニアーワイヤ上に排出させる。ワイヤは、プラスチック又は金属製構造の微細に織った連続ベルトのフォーミング媒体である。ワイヤは取り入れ端部で張り出しロールに及び排出端部でコーチロールに据え付けられる。ワイヤは、張り出しロールとコーチロールとの間で、ホイル及び水を除去する吸水室により保持される。機械の速度は、生成する紙製品及び使用する装置により課される制限のために変動する。厚手の板紙は長い乾燥時間を要求し、機械速度は $50 \sim 250 \text{ m/min}$ である。非常に緻密な紙は脱水するのが困難であり、機械速度は $20 \sim 300 \text{ m/min}$ の範囲にある。褐色等級の紙製品は $200 \sim 1000 \text{ m/min}$ で生成される。新聞紙の製造機械は、 $800 \sim 1200 \text{ m/min}$ で操作される。乾燥能力及び紙製品の巻き取りの制約が最新のティッシュ用機械の速度を低速で操作して $1500 \sim 2000 \text{ m/min}$ まで制限するが、ある場合には 2000 m/min まで操作する。

【 0 0 3 3 】

実質的に全ての最新の製紙機械は、より安定な高速運転とフォーミング及び脱水条件の良好な制御を与えるために2本ワイヤフォーマーである。水は、真空の代わりに圧力によりスラリーからドレンされる。多くの大型ハウルドリニアーウェットエンドには、特に軽量紙製品シート（ティッシュ、タオル、新聞紙）を製造のために、高速運転で類似の利点を達成するためトップワイヤユニットが後付けされた。また、2本ワイヤフォーマーは、薄手の紙、波形材及びライナーボード等級の製品のために使用される。2本のワイヤは、その間にスラリーを入れてシリンダー或いは一組の支持棒又はホイルの周りに巻かれる。外部ワイヤの張力が圧力をスラリーを介して支持構造体に伝える。加圧されたスラリーがワイヤの一方又は両方よりドレンする。典型的なロール型2本ワイヤペーパーティッシュフォーマーにおいては、ドレンは片側で行われ、薄いティッシュのために 2100 m/min 以上の非常に高速でドレンするのに十分である低い基準重量

に制限される。

【 0 0 3 4 】

フォーミングユニットは低いコンシステンシーで、典型的に100～300 kgの水/kg固形分で流入スラリーを受け取り、コーチロールを去るペーパーウェブは約4 kgの水/kg固形分を有する。1個以上のロータリープレスを使用して多くの水が除去されるが、これは熱を使用するよりももっと安価である。紙シートは、コンベヤであり且つ多孔質の水受容体である連続フェルト上のプレスに通される。紙シートの水分は、それを繊維1部当たり約1.2～1.9部の水までプレスすることによって削減することができる。最終の水の除去のためには蒸発乾燥を使用しなければならないが、これは高価であり、生産を制約するであろう。乾燥機部分は、普通は一連の水蒸気加熱シリンダーである。シートは、通常布により乾燥機の表面に対して保持される。乾燥紙シートの最終的な水分は通常4～10重量%である。乾燥したシートは、厚みを少なくし及び表面を平滑にするために一連のロール間隙を通してカレンダー加工され、次いでリールに巻かれる。

【 0 0 3 5 】

ウェットレイドフェルト及び不織布もハウルドリニアー型抄紙機で製造される。合成繊維のような非セルロース系材料を繊維紙料の一部又は全部として包含させてよい。ラテックス、水溶性重合体又はその他の接着剤が結合材として使用される。合成繊維は、濡れ、化学的浸食、機械的摩耗（折り曲げ）、風化及び生物学的分解に非常に抵抗性の紙にすることができる。

【 0 0 3 6 】

化学薬品は、紙シートの形成の前のパルプスラリーに（内部での又はウェットエンドでの添加）或いは完全な又は部分的な乾燥後の形成されたシートに（表面又はドライエンドでの添加）添加することができる。添加剤が希薄パルプスラリーからのシート内に又はその上に満足して保持されないならば、それはシート表面に最も良く適用される。プロセス添加剤は、抄紙機の操作を改善させる。機能的添加剤、例えば充填剤、ロジン又はでんぶんサイジング剤、染料及び光沢剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強用樹脂、印刷のための平滑表面を与える顔料被覆

及び機械的性質又はバリアー性を与える重合体は、紙製品の性質を向上させる。あるタイプの紙又は特殊等級の紙のために多くの機械の変更及び補助操作が使用される。多くの抄紙機は、表面サイジング、表面被覆及び特殊カレンダー加工処理能力を取り入れている。

【 0 0 3 7 】

紙の湿潤強度は、紙が濡れたときにその水素、イオン又は共有結合が水により分裂されたセルロース繊維の間の水素結合を高める天然及び合成の重合体によって増強することができる。ティッシュ、タオル生地、ライナーボード、キャリアード及び漂白カートン紙のような紙は、湿潤強度を果たすように要求されるが、これは一般に樹脂材料を添加することによって与えられる。使用される主な湿潤紙力増強用樹脂は、ティッシュ及びタオルにとって望ましいアミノポリアミド-エピクロルヒドリン樹脂である。

【 0 0 3 8 】

多くの機能的化学薬品を抄紙機のウェットエンドに添加できるが、シート内に保持される低レベルのウェットエンド添加剤ではある等級の紙は満足できない。それらは、満足して作用させるためには、予備形成したペーパーウェブの表面に特殊の化学薬品が適用されることを要求する。

【 0 0 3 9 】

ペーパーティッシュは広範囲の軽量シートをカバーする。衛生用又は家庭用のティッシュペーパーは、美容用ティッシュ、浴室用ティッシュ、トイレットペーパー、化粧用ティッシュ、ポケットティッシュ、ペーパータオル、キッチンタオル及びペーパーナプキンを含む。それらの主たる特色は、柔らかさ及び吸収力である。タオル地は、速吸収力、保水能力及び湿潤強度を有するクレープ付きの吸収紙である。産業用ペーパーティッシュは、コンデンサー、炭化用及び包装用等級を含む。

【 0 0 4 0 】

いくつかのペーパーティッシュ製品のための非常に低い基準重量及びその他の緩んだ構造のために、ティッシュは一般に慣用の抄紙機により製造されない。種々のティッシュ用抄紙機が利用されるが、伝統的な配置はハウドリニア

ーフォーミング部分といわゆる“ヤンキードライヤー”を使用する。高速ティッシュー抄紙機のための2本ワイヤフォーマーは、ドレン帯域が“C”又は“D”型の形状を有するギャップロールフォーマーである。全てのペーパーティッシューフォーミング機の重要な特色は、ウェットウェブがフォーミング、圧搾及び乾燥過程を通じて保持されることである。シートが乾燥されるまで張力は適用されない。ヤンキードライヤーは、シートを片側だけで乾燥する大直径の水蒸気加熱シリンダーである。湿ったシートは高度に磨かれた表面に対して強くプレスされる。ドライヤーは空気のフードにより封じられ、乾燥能力を増大させるために高速空気の衝突を使用することができる。シートを介して熱風を引く乾燥によるパーコレーションを高品質のティッシュー製品のために使用することができる。シートは、巻き取りの前にカレンダー加工しても又はしなくてもよい。ある種の等級は機械外でスーパーカレンダーでカレンダー加工される。

【 0 0 4 1 】

衛生用ティッシューは、ドライヤーを去るときに水吸収力及び柔らかさを増大させるために通常クレープ付けされる。クレーピングはウェブ内の繊維対繊維の結合を破壊させて高張りを増大させる。機械的クレーピングは、ロール表面に一定の角度で保持された鋭角のドクターブレードによりシートをスチールドライヤーロールから剥離させることにより実施される。クレープ付きシートの品質は、一部は、ドライヤーの表面被覆により決定される密着／剥離性の関数である。

【 0 0 4 2 】

テキスタイル製品には、衣料品及び服飾品、家庭用繊維品、例えばシート、タオル、椅子張り、カーペット、ドラペリー及び壁張り材、そして種々の産業的機能、例えばタイヤの補強、テント張り、フィルター媒体、コンベヤーベルト、絶縁及び種々の複合材料における補強媒体を果たすテキスタイルが包含される。

テキスタイルは、織布、メリヤス生地、不織布又はフェルト状生地を形成させるための種々の方法によりステーブルファイバー（限られた長さ）及びフィラメント（連続長さ）から製造される。テキスタイル製品は織った又は不織の製品であってよい。織布及びメリヤス生地においては、繊維及びフィラメントは連続長さのヤーンに形成され、次いでこれは製織により交錯され又は編成により編まれ

て生地として知られる平面の可撓性シート状構造体にされる。不織布は、平面形状で配列された繊維を科学的又は物理的に結合させ又は絡み合わせるることによって繊維及びフィラメントから直接形成される。

【 0 0 4 3 】

テキスタイル繊維は、それらの起源に従って分類される：セルロースを基にした天然産繊維（綿、リンネル、麻、ジュート、ラミー、木材）又は蛋白質（羊毛、モヘア、ビクーニャ、絹）、セルロース又は蛋白質誘導体から製造された繊維（レーヨン、ライオセル、アセテート、トリアセテート、アズロン）、合成有機重合体（アクリル、アラミド、ナイロン、オレフィン、ポリエステル、スパンデックス、ビニオン、ビナール又はビニロン、カーボン／グラファイト及び特殊繊維）、或いは無機材料（ガラス）。

【 0 0 4 4 】

テキスタイルの仕上げには、服飾品用、家庭用又はその他の最終用途が何であろうとも、テキスタイル製品の性質を向上させるための種々の努力が含まれる。これらの方法は繊維の特性か又は総合的なテキスタイルの最終的性質のいずれかを変性させる。このような変性は性質上化学的又は機械的であってよい。このような性質の例は、収縮の制御、平滑－乾燥性能、難燃性、汚れ剥離、耐くすぶり性、耐風化性又は静電荷の抑制である。

【 0 0 4 5 】

テキスタイル製品の製造において本発明により使用できる添加剤組成物は、一般に、テキスタイル製品の性質又は性能を変性させ又は高め或いはテキスタイル製品の製造においてテキスタイル材料に適用しようと望む少なくとも 1 種の添加剤物質を含有する。

【 0 0 4 6 】

用語“テキスタイル製品”とは、ここで使用するときは、テキスタイル繊維を含有する任意のシート材料（しかし、テキスタイル繊維に限定されず、その他の繊維も含有できる）を包含するものと理解されたい。好適なテキスタイル繊維は、一般に当業者に知られている繊維を包含し、これらには綿及びリンネルの様なセルロース繊維、羊毛のような蛋白質繊維、レーヨン及びアセテートの様なセ

ルロス又は蛋白質誘導体、アクリル、アラミド、ナイロン、オレフィン及びポリエステルのような合成有機重合体、ガラス繊維のような無機遷移などが含まれるが、これらに限定されない。繊維はステーブルファイバー又はフィラメントであってよく、個々の繊維又はフィラメントの形態でも、或いはヤーン又はスレッドであってよい。テキスタイル製品は織布又は不織布、ニット、フェルト、結節編み又はクローセ編みのものであってよい。それは種々のテキスチャー、仕上げ重量、幅及び厚みを有することができる。好適なテキスタイル製品には、クロス、布、家庭用テキスタイル、産業用テキスタイル、被服、衣料品、リネン、シート、タオル、絆創膏、椅子張り材、カーペット、ドラペリー、壁張り材、絶縁材、マット、クロス接着テープなどが包含されるが、これらに限定されない。テキスタイル製品は被覆された、含浸された、積層された又は複合の材料であってよい。それは均質でも又は多層構造でもよい。

【 0 0 4 7 】

また、本発明は、紙製品とテキスタイル製品の両者であると考えられる（何故ならば、それらは共に紙繊維及びテキスタイル繊維を含有するから）製品の製造に使用できることを理解されたい。このような製品には、柔軟剤用のドライヤーシート、外科用被服、産業用カバーオール、ダクトテープ、接着剤剥離材、その他の繊維質材料及び製品が含まれるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 8 】

本発明に従って処理できる可撓性シート材料は、プラスチックフィルム、プラスチック積層シート、プラスチック強化シート、プラスチック含浸シート、ゴムシート、皮革、繊維強化シート、多孔性シート、スクリーンシート材料、押出フィルム、複合シート及び複合積層シート材料を包含する。好適なプラスチックフィルムには、ポリエチレン及びポリプロピレンのようなポリオレフィンフィルム、セロファンフィルム、酢酸セルロースフィルム、接着剤プラスチックフィルム及びテープが包含される。可撓性シートは、例えば、ロールに運ばれ又は巻かれるときのように、曲げ又は屈曲することができるシートである。可撓性シートは、多孔性であってよく又は連続フィルム若しくはシートであってよい。それは被覆された、含浸された、積層された又は複合の材料であってよい。それは均質で

も又は多層構造でもよい。

【 0 0 4 9 】

可撓性シート材料の製造において本発明により使用される添加剤組成物は、一般に、可撓性シート材料に少なくとも付着でき、浸透でき又はそれに吸収でき且つ得られる可撓性シート製品の性質又は性能を変性し又は高め或いは可撓性シート製品の製造において可撓性シート材料に適用しようと望む少なくとも1種の添加剤物質を含有する。

【 0 0 5 0 】

用語“圧縮流体”とは、ここで使用するときは、(i) 課される特定の温度及び圧力、(ii) 特定の温度における流体の蒸気圧、及び(iii) 流体の臨界温度及び臨界圧力に依存して、ガス状態にあり、液体状態にあり、又はその組合せの状態にあってよく、又は超臨界流体である流体である(ただし、0℃の温度及び1気圧の絶対圧の標準条件(STP)でガス状態にある)と理解されたい。用語“超臨界流体”とは、ここで使用するときは、その臨界点、又はそれよりも上又はそれよりも僅かに低いような温度及び圧力にある流体である。

【 0 0 5 1 】

本発明において圧縮流体として使用できる化合物は、二酸化炭素、亜酸化窒素、アンモニア、キセノン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、イソブタン及びこれらの混合物を包含するが、これらに限定されない。好ましくは、流体は、環境と相容れるもの又は相容性にすることができ、或いは噴霧環境から容易に回収することができる。本発明の実施において上記のどの圧縮流体の有用性も、使用する組成物、適用の温度及び圧力、並びに圧縮流体の不活性さ及び安定性に依存する。亜酸化窒素は、安全及び安定な条件下でのみ使用されるべきである。環境との相容性及び低毒性のために、二酸化炭素及びエタンが好ましい圧縮流体である。一般的には、低コスト、不燃性及び広範な入手性の故に、二酸化炭素が最も好ましい圧縮流体である。しかし、上記した圧縮流体及びそれらの混合物のどの使用も本発明の範囲に入るものとみなされる。

【 0 0 5 2 】

語句“添加剤組成物”、“添加剤物質”、“水性添加剤組成物”及び“水性組

成物”とは、ここで使用するときは、圧縮流体を混合してない組成物及び物質を意味する理解されたい。添加剤組成物は一般に1種以上の添加剤物質を含有する。用語“添加剤物質”とは、ここで使用するときは、シート材料に適用される化学物質又は成分又はそれらの混合物を意味するものと理解されたい。用語“シート材料製品”とは、ここで使用するときは、添加剤組成物を適用したシート材料を意味するものと理解されたい。

【 0 0 5 3 】

用語“製造”とは、ここで使用するときは、シート材料の製作、生産、形成又は加工、さらにはシート材料の変更、調節、転化、変換、処理及び変性を包含するものと理解されたい。

【 0 0 5 4 】

用語“溶媒”とは、ここで使用するときは、圧縮流体を混合してなく且つ約25℃の温度及び1気圧の絶対圧で液体状態にある、水を含めて慣用の溶媒を意味するものと理解されたい。

【 0 0 5 5 】

本発明の方法は、ティッシュペーパー製品のような紙製品の製造において、或いはテキスタイル製品又は可撓性シート製品の製造において少なくとも1種の添加剤物質を含有する添加剤組成物を噴霧適用するために使用することができる。

【 0 0 5 6 】

本発明の方法により適用できる添加剤組成物における添加剤物質は、種々の機能を果たし又は処理するシート材料に広範な性質を与える広範な種類の添加剤を包含する。本発明の方法により処理されるシート材料にある種の性質又は特性を付与する添加剤組成物における添加剤物質は、少なくとも1種の柔軟剤、軟化薬、滑剤、給湿剤、ローション、クリーム、コンディショナー、吸収剤、親水剤、デボンダー、接着剤、コーティング、石鹼、サンスクリーン、界面活性剤、オイル、ワックス、重合体、ロジン、樹脂、オレオレジン、着色剤、染料、光沢剤、乳白剤、紫外線吸収剤、難燃剤、酸化防止剤、ビタミン、芳香剤、香料、脱臭剤、抗菌剤、抗微生物剤、消毒剤、医薬品、収斂剤、付着促進剤、結合剤、静電防止

剤、架橋剤、可塑剤、硬化剤、防腐剤、保護剤、保湿剤、安定剤、禁止剤、変性剤、化学剤などを包含するが、これらに限定されない。添加剤は、製品添加剤又はプロセス添加剤であってよい。

【 0 0 5 7 】

柔軟剤は、製品に知覚される柔らかさを付与する添加剤物質である。柔軟添加剤は、種々のシリコーン、オイル、ワックス、脂肪族アルコール及びその他の物質を包含する。軟化薬（エモリエント）は、皮膚を柔らかし、柔らげ、しなやかにし、被覆し、滑らかにし、給湿させ又は清浄にさせる添加剤物質である。軟化薬添加剤には種々のオイル、ワックス及び脂肪族アルコールが含まれる。親水剤は、水吸収力を増大させる添加剤物質、例えばポリヒドロキシ化合物である。このような添加剤物質並びにこれらが処理されたシート材料に付与する性質の例は、脂肪族アルコール（潤滑性、量感、乳白度）、脂肪族エステル（潤滑性、感触の変化）、ジメチコーン（皮膚の保護）、粉末（潤滑性、油の吸収、皮膚の保護）、防腐剤及び酸化防止剤（製品の一体性）、エトキシ化脂肪族アルコール（湿潤性、加工助剤）、芳香剤（消費者へのアピール）、ラノリン誘導体（皮膚への給湿）を包含する。

【 0 0 5 8 】

種々の目的のために本発明の実施において使用できるさらに他の添加剤物質は、シリコーン及びシリコーンオイル、例えばジメチコーン及びアルキルメチルシリコーン；鉱油及びペトロラタムを含めて石油系のオイル；ミンク油及びラノリンのような動物油；誘導体化ラノリン及び合成ラノリン；アロエエキス、サンブラワー油及びアボガド油のような植物油；蜜蝋及びカルナウバワックスのような天然ワックス；パラフィン及びセレシンワックスのような石油ワックス；アルキルメチルシロキサンのようなシリコーンワックス；合成蜜蝋及び合成鯨蝋のような合成ワックス；牛脂；セチルアルコール、ステアシルアルコール、ベヘニルアルコール及びドデシルアルコールを含めて $C_{14} \sim C_{30}$ の炭素鎖長を有するアルコールのような脂肪族アルコール；3～30個のオキシエチレン単位を持つ $C_{12} \sim C_{30}$ 脂肪族アルコールのようなアルキルエトキシレート；パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル、ラウリル酸イソプロピル、ミリスチン酸イソプロピル、パ

ルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸エチルヘキシル、乳酸ラウリル及び乳酸セチルを含めて脂肪酸エステル；セチルグリコール及びプロポキシル化脂肪族アルコールのような脂肪族アルコールエーテル；ソルビタンパルミテート、ソルビタンステアレート、ソルビタンベヘネート、グリセリルモノステアレート、グリセリルモノパルミテート、グリセリルモノベヘネート、蔗糖モノステアレート及び蔗糖モノラウレートを含めてポリヒドロキシ脂肪酸エステル；グリセリド、アセトグリセリド及びエトキシル化グリセリド；レシチンのような磷脂質；プロピレングリコール、グリセリン、エトキシル化グリセリン、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリエチレン／プロピレングリコール共重合体のようなポリヒドロキシ化合物；アクリル、セルロース、ポリエステル及びビニルのような重合体及び共重合体；モノアルキルトリアルキル第四アミン、ベンジル第四アミン、モノメチルトリアルキル第四アミン、イミダゾリニウム第四アミン、シリコーン第四アミン、第四級化蛋白質化合物及び第四級化ラノリン誘導体のような第四アンモニウム化合物；非イオン性アルキルグリコシドのような非イオン性界面活性剤、両性、双性イオン、陰イオン性及び陽イオン性界面活性剤を含めて界面活性剤；セルロース誘導体；蛋白質；弗素化合物及び物質を包含するが、これらに限定されない。

【 0 0 5 9 】

シリコーンは、シート材料の性質及び特性を高めるためにシート材料の処理における添加剤として広く使用されてきた。シリコーンは、オルガノポリシロキサン、ポリオルガノシロキサン、ポリジオルガノシロキサン又は単にシロキサンとして知られ、珪素原子と酸素原子とが交互になり、種々の有機基、水素又はその他の側鎖置換基が珪素原子に結合した構造を基にしたシロキサン重合体又は共重合体の大きなグループのいずれかである。シリコーン主鎖に選定された化学的官能基を結合させることによって異なった性質が得られる。シリコーンは、分子量、重合度及び置換基群に依存して液体、半固体又は固体であることができる。それらは、流体、粉末、エマルジョン、溶液、樹脂及びペーストの形態であってよい。シリコーンは、通常は疎水性であって、そのままの流体で、有機溶媒による溶液、又は水性エマルジョンとして得ることができる。これらのエマルジョンは

陽、中性又は陰の電荷を有することができる。液状のシリコーンはときにシリコーンオイルと称される。シリコーンは直鎖、分岐鎖又は環状構造を有し、架橋されていてよい。側鎖基は、互いに独立して任意のアルキル、アリール、アルケニル、アルカリール、アラルキル、シクロアルキル、ハロゲン化炭化水素又はその他の基であってよい。このような基のどれも置換され又は非置換であってよい。任意の特定の単量体単位の基は、次に隣接する単量体単位の相当する官能基と異なっていてよい。基は、独立してその他の含珪素官能基、例えばシロキサン、ポリシロキサン、シラン及びポリシラザンであってよい。基は、アルコール、カルボン酸、アルデヒド、ケトン、エステル、エーテル、オキシエチレン又はオキシプロピレン基のようなポリエーテル、アミン及びアミド官能基を含めて種々の有機官能基のいずれも含有できる。シリコーンのうちで普通に使用されるタイプの一つは、ポリジメチルシロキサンであって、これはアミノ、カルボキシ、ヒドロキシル、エーテル、ポリエーテル、アルデヒド、ケトン、アミド、エステル及びチオール基のような水素結合官能基を有することができ、官能基による置換は一般に約 20 モル % 以下、しばしば約 10 モル % 以下である。

【 0 0 6 0 】

シリコーンは、また、カップリング剤として作用できる共重合体及びその他の多単量体シロキサン物質、例えばエチレンオキシド-ジメチルシロキサン共重合体からなることができる。シリコーンの混合物、例えば官能性シリコーンと非官能性シリコーンとの混合物、例えばポリジメチルシロキサンとアルキレンオキシド変性ポリジメチルシロキサンとの混合物も使用できる。また、シリコーンはその他の液状添加剤物質、例えば鉱油との混合物で使用できる。液状のシリコーン又は任意のその他の液状添加剤物質は、適用のためにその他の半固体又は固体状添加剤物質を溶解し又は分散させるための不揮発性溶媒として使用できる。

【 0 0 6 1 】

シリコーンの固有粘度は、それが流動性であるか又は噴霧適用のために流動性することができるならば、広く変えることができる。これは、約 25 センチポイズ～約 50,000 センチポイズ又はそれ以上を含む。好ましくは、粘度は約 100～約 5000 センチポイズであり、特にシリコーンがそのまま適用される

ならば、さらに好ましくは約200～約2000センチポイズである。半固体又は固体状のシリコーンは適用のために加熱し溶融することができる。所望ならば、それ自体流れに抵抗する高粘性シリコーンは、ポリシロキサンを適当な界面活性剤により水に乳化させるか又はヘキサンのような揮発性溶媒に溶解させるような方法によって適用することができる。高粘性シリコーンは、他の液状添加剤物質に溶解させ、乳化させ又は分散させることができる。

【 0 0 6 2 】

例えば、ペーパーティッシュの感触を向上させるための手段の一つは、ティッシュペーパーのシート材料にシリコーン添加剤を配合することである。シリコーンは、ティッシュの表面に望ましい滑らかさ又はシルク様の感触を与え、しかして知覚される柔らかさを与えることが知られている。シリコーンは、ティッシュウェブが形成された後のある時点で、乾燥前又は乾燥後のいずれかで適用することができる。また、シリコーンは、テキスタイルを仕上げ改善するために関知できる程度まで使用される。それらは柔軟剤、疎水性化剤、サイジング剤として作用し、風合いを改善させる。ポリエーテル基を含有する線状ポリシロキサンは、風合い及び濡れを向上させる。第四アンモニウム基を持つシリコーン化合物は、静電荷を減少させることができる。また、シリコーンはプラスチック及び合成繊維の表面で作用する。

【 0 0 6 3 】

所望ならば、添加剤組成物における少なくとも1種の添加剤物質を1種以上の揮発性溶媒に溶解し、乳化させ又は分散させてもよい。好適な揮発性溶媒には、水；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールのようなアルコール及びその他の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンのようなケトン及びその他の脂肪族ケトン；酢酸メチル、酢酸エチルのようなエステル及びその他のアルキルカルボン酸エステル；メチルｔ-ブチルチルエーテル、ジブチルエーテルのようなエーテル及びその他の脂肪族又はアルキル芳香族エーテル；エトキシエタノール、ブトキシエタノール、エトキシ2-プロパノール及びプロボキシエタノールのようなグリコールエーテル；ブトキシエトキシアセテート及び3-エトキシプロピオン酸エチルの

ようなグリコールエーテルエステル；ヘキサン、ヘプタン、ナフサ及びミネラルスピリッツのようなアルカン炭化水素；トルエン及びキシレンのような芳香族炭化水素などが包含されるが、これらの限定されない。好ましくは、添加剤組成物は、処理されるシート材料に適用するために添加剤を流動性にさせるようにこれを液化させるのに十分な量でのみ存在する小割合の揮発性溶媒を含有するだけである。さらに好ましくは、添加剤組成物は、揮発性溶媒又は水を或いは両者を実質的に含まない。用語“実質的に含まない”とは、ここで使用するときは、添加剤組成物の総重量を基にして約5重量%以下、好ましくは約2重量%以下、さらに好ましくは約1重量%以下を意味する。

【 0 0 6 4 】

噴霧するためには、添加剤組成物は、それが紙製品、テキスタイル製品又は可撓性シート製品の製造においてシート材料に適用すべきであろうとなかろうと、密閉加圧装置系において液状混合物を形成させるように圧縮流体と混合される。添加剤組成物は圧縮流体と混合する前に液体、半固体又は固体のいずれかであってよい。ただし、それが加圧下に圧縮流体と混合したときに液状混合物を形成し、噴霧できることが条件である。添加剤組成物が液状であるならば、それは液状の溶液、エマルジョン、分散体又は懸濁液であってよい。添加剤組成物は、例えば、半固体又は固体状の組成物を混合のために溶解し又は液化するように、圧縮流体と混合する前に加熱することができる。圧縮流体との混合により形成された液状混合物は液状の溶液、エマルジョン、分散体又は懸濁液であろう。圧縮流体は、液状混合物中に溶解し又はガス、液体若しくは超臨界流体の相として微細に分散されることができる。好ましくは、圧縮流体は、添加剤組成物中に少なくとも部分的に溶解し又は液相として微細に分散されている。

【 0 0 6 5 】

添加剤組成物と圧縮流体との液状混合物は、この液状混合物を噴霧できるようにさせる量で圧縮流体を含有する。一般に、使用する圧縮流体の量は、圧縮流体と添加剤組成物との総重量を基にして少なくとも約5重量%、好ましくは、少なくとも約10%、より好ましくは少なくとも約15%、さらに好ましくは少なくとも約20%、最も好ましくは少なくとも約25%である。圧縮流体の使用量は、

使用する圧縮流体、添加剤組成物、噴霧のために使用する温度及び圧力に依存する。圧縮流体の量は、所望ならば添加剤組成物におけるその溶解度限界を超えてもよいが、過剰の圧縮流体相が、例えば液状混合物中に十分に分散されないままにし又は劣った霧化を与えることによるような、噴霧の形成を甚だしく妨げるほどに過剰に多量であってはならない。過剰の圧縮流体の使用は、時には、特に、揮発性有機溶媒を含有しない添加剤組成物を使用する場合には、添加剤組成物を噴霧する速度を低下させるのに有益であり得る。一般に、液状混合物中の圧縮流体の量は、80重量%以下、好ましくは70重量%以下、さらに好ましくは約60重量%以下である。しばしばであるが、液状混合物は約25%～約50%の圧縮流体を含有する。

【 0 0 6 6 】

添加剤組成物と圧縮流体との液状混合物は、好ましくは、噴霧温度及び圧力で約300センチポイズ以下、より好ましくは約150センチポイズ以下、さらに好ましくは約100センチポイズ以下、最も好ましくは約50センチポイズ以下の噴霧粘度を有する。

【 0 0 6 7 】

添加剤組成物と圧縮流体との液状混合物は、前記した特許に開示された噴霧装置のいずれかにより又はその他の好適な装置により噴霧のために製造することができる。また、噴霧装置は、被覆の噴霧適用のため被覆組成物を二酸化炭素のような圧縮流体と割合調節し、混合し、加熱し及び加圧するためのUNICARB（登録商標）システムサプライユニット（ノードソン社製）であってよい。

【 0 0 6 8 】

添加剤組成物、特に溶解した固体状添加剤を含有する組成物と混合するためには、圧縮流体は、例えば米国特許第5,312,862号に開示された方法により、混合中の固形分の沈殿を防止するように加熱し、圧力を調節することができる。

【 0 0 6 9 】

液状混合物は、噴霧を形成させるようにそれを噴霧装置のオリフィスに加圧下に通すことによって噴霧される。5000psig以上の高い噴霧圧を使用でき

るが、好ましくは液状混合物の噴霧圧は約3000 p s i g以下、さらに好ましくは約2500 p s i g以下である。非常に低い圧力は一般に適切な霧化にとって好ましくない。好ましくは、噴霧圧は約500 p s i g以上、より好ましくは約800 p s i g以上、さらに好ましくは約1000 p s i g以上、最も好ましくは約1200 p s i g以上である。使用する圧力は、使用される圧縮流体、液状混合物中におけるその量及び添加剤組成物の性質に依存する。

【0070】

液状混合物の噴霧温度は好ましくは約150℃以下、さらに好ましくは約100℃以下、最も好ましくは約80℃以下である。使用できる温度は、一般に、添加剤組成物の特性、例えば安定性及び感熱性に依存する。好ましくは、液状混合物の噴霧温度は約25℃以上、よりに好ましくは約30℃以上、さらに好ましくは約40℃以上、最も好ましくは約50℃以上である。

【0071】

慣用の静電エアレス及びエアアシストエアレス噴霧に使用されるスプレーオリフィス、スプレーチップ、スプレーノズル及びスプレーガンが、一般に、本発明の液状混合物を噴霧するのに好適である。好ましいスプレーガン、ノズル及びチップは、オリフィスと噴霧を出したり止めたりする弁との間に過剰な流動容積を有せず、また噴霧がスプレーオリフィスを出る広い角度を妨害しないものである。最も好ましいスプレーチップ及びスプレーガンは、UNICARB（登録商標）スプレーチップ及びスプレーガン（ノードソン社又はグラコ社製）である。約0.07インチ～約0.025インチの公称直径のオリフィス寸法が好ましいが、これよりも大きく及び小さいオリフィス寸法も使用することができる。オリフィス寸法は、所定の噴霧幅について添加剤組成物の所望の適用速度を与えるように選定される。液状混合物をオリフィスに通す前にその混合物中の乱流又は攪拌流れを促進させるプレオリフィス又は乱流促進装置のような装置及び流れ設計も使用できよう。プレオリフィスは、液状混合物の流れ内に過度に大きい圧力降下を作らない。プレオリフィスは、噴霧特性及び噴霧速度を調節するのに使用することができる。

【0072】

噴霧パターンは丸いオリフィスから生成するような円形状の噴霧であってよく、或いは前記したようにオリフィスまで切った溝によって生成するような卵形又は平らな噴霧であってよい。広く羽毛状の平らな噴霧ファンが一般に好ましい。軸対称性の噴霧パターンを生成させるために、好ましいスプレーチップデザインは、互いに直角でオリフィス出口まで切った 2 個の交錯する溝を有する。これは、軸対称性の噴霧パターンを生じさせるように合体する 2 個の交差する噴霧ファンを生成させる。

【 0 0 7 3 】

本発明の実施にあたって、液状混合物は、好ましくは、減圧性又は実質的に減圧性の噴霧（以下、本明細書では“減圧性噴霧（*decompressive spray*）”と称する）を生成させる液状混合物中の圧縮流体濃度、噴霧温度及び噴霧圧の条件下で噴霧される。このような条件は、使用する添加剤組成物、圧縮流体及びスプレーチップにより変動するので、それらは一般に実験的に決定されねばならない。しばし、噴霧は、溶解度限界で又は正にその下で若しくはそれより上で実施される。十分に高い溶解度を得るのに十分に高い噴霧圧が使用される。その場合に、噴霧温度及び圧縮流体濃度は、特定の適用にとって所望の特性、例えば所望の液滴寸法を与えるように調節される。圧縮流体濃度が溶解度限界を超えるときは、過剰の圧縮流体相は好ましくは液状混合物中に良く分散される。好ましくは、過剰の圧縮流体相は微細に分散された液相である。

好ましくは、圧縮流体は、液状混合物が噴霧される温度及び圧力で超臨界流体である。

【 0 0 7 4 】

添加剤組成物を高められた霧化でもって噴霧するためには、添加剤組成物と圧縮流体との液状混合物は、望ましくは、液状混合物をして使用する噴霧温度で液状圧縮流体相を形成させる量で圧縮流体を含有する。噴霧圧は、望ましくは、液状混合物が使用する噴霧温度で液状圧縮流体相を形成させる最低圧力よりも上である。この技術は米国特許第 5, 290, 603 号に開示されている。

【 0 0 7 5 】

本発明において噴霧が形成されるガス状環境は重要ではない。しかし、その中

の圧力は、減圧性噴霧を形成させるのに十分な圧縮流体の減圧を得るために噴霧圧よりも相当に低くなければならない。好ましくは、ガス状環境は大気圧であるか又はその付近である。この環境は、一般に空気を含むが、その他のガス状環境も使用できる。添加剤組成物が水を含有するときは、好ましくは湿度は噴霧からの水の蒸発のために好適に低い。

【 0 0 7 6 】

一般に 1μ 以上の平均直径を有する噴霧液滴が生成する。好ましくは、液滴は約 $5\sim 150\mu$ 、より好ましくは約 $10\sim 100\mu$ 、さらに好ましくは約 $15\sim 70\mu$ 、最も好ましくは約 $20\sim 50\mu$ の平均直径を有する。

【 0 0 7 7 】

減圧性噴霧は、添加剤組成物を処理しようとするシート材料に、特に製造装置において迅速に搬送されているシート材料に適用するときに、効率的に且つ効果的に適用するのに望ましい比較的狭い液滴寸法分布を生じさせることができる。噴霧の時点で液滴寸法分布を狭くできることのみならず、平均液滴寸法も噴霧パターンの全体にわたり非常に均一にすることができ、このことはある部分が霧化が過剰に又は霧化が不足しないように噴霧全体について狭い全液滴寸法分布を与える。噴霧パターン全体に均一でない霧化は、しばしばエアスプレー法及びエアレススプレー法による問題点である。液滴寸法分布の狭さはそのスパンにより示すことができる。スパンは、 $(D_{0.9} - D_{0.1}) / D_{0.5}$ (ここで、 $D_{0.5}$ は液滴の容積の 50% がそれよりも小さい (又は大きい) 寸法を有するような寸法であり、平均液滴寸法に等しく、 $D_{0.1}$ は液滴の容積の 10% がそれよりも小さい寸法を有するような寸法であり、 $D_{0.9}$ は液滴の容積の 10% がそれよりも大きい寸法を有するような寸法である) として定義される。好ましくは、液滴寸法分布は、約 2.0 以下、より好ましくは約 1.8 以下、さらに好ましくは約 1.6 以下、最も好ましくは約 1.4 以下のスパンを有する。これよりも狭いスパンは、所定の適用に対して小さすぎるか又は大きすぎる小割合の粒子を有する。望ましいスパンは適用によって変動する。

【 0 0 7 8 】

本願発明者は、減圧性噴霧により生じさせることができる狭い液滴寸法分布が

紙製品、テキスタイル製品及び可撓性シート製品の製造において迅速に搬送されるシート基材に噴霧適用するのに有益であり、特に好ましい噴霧速度特性と組み合わせたときにそうであることを発見した。迅速に搬送されるシートに適用したときにエアスプレーの劣った適用効率をもたらす困難な問題は、特に高速度ではシート表面に沿って空気境界層が生成することである。エアスプレーにより生成した多割合の液滴は小さすぎて空気境界層に浸透しないので、それらは空気の流れに掃き出され、噴霧過剰になる。この問題は非常に乱流であるエアスプレーによりさらに悪化する。しかし、大きい液滴寸法でエアスプレーを使用すると多割合の過度に大きい液滴が生成するが、これは劣った品質の適用を生じさせ、従って耐えられない。

【 0 0 7 9 】

これとは逆に、減圧性噴霧は狭い液滴寸法分布を生じさせるために、高い平均液滴寸法を過度に大きい液滴を増加させることなく使用することができる。さらに、減圧性噴霧は、エアスプレーよりも乱流性がかなり少ない。従って、添加剤組成物を高い効率で適用でき、これは廃棄物の発生及び適用コストを削減させる。例えば、直接の噴霧の比較では、 35μ の平均直径を有する減圧性噴霧は、 20μ の平均直径を有する匹敵できるエアスプレーと同じ割合の過度に大きい液滴（2容量%）を生じさせた。従って、減圧性噴霧は添加剤組成物をはるかに高い適用効率で適用できる。さらに、減圧性噴霧で適用された組成物は2000センチポイズの粘度を有するのに対して、減圧性噴霧を使用せずにエアスプレーにより噴霧するためには組成物は100センチポイズの粘度まで揮発性溶媒により希釈しなければならない。

【 0 0 8 0 】

また、本願発明者は、向上された適用効率の他に、減圧性噴霧が添加剤組成物の適用品質の向上を示すことができ、従って改善された製品を与えることができることを発見した。均一な霧化及び噴霧パターンは、搬送されるシート基材に添加剤組成物の均一な付着及び分布を与えることができる。さらに、紙及びテキスタイルのような微孔質のシートについては、本願発明者は、所望により噴霧の付着がシートの内部に浸透できないことを発見した。添加剤組成物は空気境界層に

浸透するが、紙のマトリックス自体には浸透しないので、添加剤組成物は紙の表面に留まっている。これは、多くの表面処理、例えば柔軟剤、滑剤及びローションの適用にとって望ましい。何故ならば、添加剤組成物が一層効果的に使用されるからである。

【 0 0 8 1 】

さらに、紙の内部への添加剤組成物の浸透はシート材料の望ましくない剥離並びに凝集性及び引張強さの弱体化を惹起させる。また、減圧性噴霧により所持させることができる低い乱流レベル及び一般に柔らかい噴霧は、エアスプレーによるよりも少ない応力をデリケートな紙に与えるので、機械的一体性は殆ど乱れない。また、上記したように、水又は揮発性溶媒を実質的に含まない粘性添加剤組成物を噴霧する能力は、優れた適用及び製品品質、例えばシート内部への吸収又は浸透の減少を与え、厚みの減少を少なくしてペーパーティッシュのようなシート材料の表面に滑らかな柔らかい表面をもたらすことができる。

【 0 0 8 2 】

また、本発明は、紙製品又はテキスタイル製品の製造において減圧性噴霧を使用することにより一層乾燥した水性添加剤組成物を適用するのに使用することもできる。ある適用のためには、溶媒として水を使用することが必要かもしれないが、紙又はテキスタイル材料に一層乾燥した添加剤組成物を送出できることが望ましいかもしれない。減圧性噴霧はエアスプレーにより可能であるよりも高い粘性の水性添加剤組成物を霧化することができるために、水性添加剤組成物の水分はしばしば相当に削減することができる。さらに、減圧性噴霧は噴霧中に高められた水の蒸発をもたらすことが発見されたので、在来水分を有する水性添加剤組成物でさえも紙又はテキスタイルシート材料に一層乾燥して適用することができる。米国特許第 5, 7 1 6, 5 5 8 号に開示されているように、水性組成物はスプレーオリフィスの短い距離内で周囲空気中で噴霧乾燥された。従って、本発明の方法により、水性添加剤組成物は紙又はテキスタイルシート材料に実質的に乾燥して付着させることが可能である。

【 0 0 8 3 】

噴霧するにあたって、水と水に溶解、乳化又は分散できる少なくとも 1 種の添

加剤物質とを含有し且つその他の成分、例えば好適な界面活性剤を含有し得る水性添加剤組成物が、密閉加圧装置系において圧縮流体、好ましくは二酸化炭素又はエタンと混合されて液状混合物が形成される。圧縮流体は、液状混合物中に溶液、エマルジョン、又はガス状若しくは液状分散体として、好ましくは乳化され又は微細に分散されて存在できる。驚いたことに、本願発明者は、圧縮流体が水性添加剤組成物への溶解性が僅かでも、液状混合物に乳化され又は分散された圧縮流体相を使用することによって、噴霧は、圧縮流体レベルが増大するか又は温度が上昇するので、かなりの圧縮流体溶解性を有する無水の組成物のものと類似の態様で液状フィルム噴霧から減圧性噴霧への遷移を受け得ることを発見した。米国特許第5,419,487号に開示されているように、水性添加剤組成物への圧縮流体の溶解性を増大させるためにエチレングリコールエーテル、プロピレングリコールエーテルなどのカップリング溶媒又はその他のカップリング物質を使用することができる。

【 0 0 8 4 】

減圧性噴霧が形成されるならば、約2000センチポイズ以上の粘度を使用できるが、水性添加剤組成物は一般に25℃の温度で約2000センチポイズ以下、好ましくは約1500センチポイズ以下、さらに好ましくは約1000センチポイズ以下、最も好ましくは約700センチポイズ以下の粘度を有する。

【 0 0 8 5 】

水性添加剤組成物の液状混合物に使用される圧縮流体の量は、圧縮流体相が液状混合物中に実質上微細に分散されたままであり且つ適切な霧化を与えるようなものである。好ましくは、圧縮流体相は、水性添加剤組成物と混合された後に超臨界温度及び圧力で微細に分散された液相にされる。組成物は、圧縮流体と混和性の有機溶媒又はその他の成分を含有でき、これにより圧縮流体を液相にさせることができる。圧縮流体の量が過度に高いならば、圧縮流体の望ましいものよりも大きい凝集が液状混合物中に形成され得るが、これは均一な分散体として保持するのをさらに困難にさせる。従って、多い量を使用できるが、液状混合物中に存在する圧縮流体の量は、好ましくは約40重量%以下、より好ましくは約35重量%以下、さらに好ましくは約30重量%以下、最も好ましくは約25重量%

以下である。液状混合物中に存在する圧縮流体の量は、少なくとも減圧性噴霧を形成できる液状混合物にさせるような量である。要求される量は、水性添加剤組成物の粘度及び流動学的性質に依存する。液状混合物は、好ましくは少なくとも約4%の圧縮流体、より好ましくは少なくとも約6%の圧縮流体、さらに好ましくは少なくとも約10%の圧縮流体、最も好ましくは少なくとも約15%の圧縮流体を含有する。

【0086】

水性添加剤組成物の液状混合物は、この液状混合物をオリフィスを通して水の蒸発に好適な好ましくは低い湿度レベルを有する環境に通すことによって減圧性噴霧を与える、好ましくは約40℃以上、さらに好ましくは約50℃以上、最も好ましくは約55℃以上の温度及び好ましくは約1200 p s i g 以上、さらに好ましくは約1400 p s i g 以上の圧力で噴霧される。水の蒸発速度を増大させるためにアシストガスのような1種以上の乾燥ガスジェット（これは加熱してもよい）を減圧性噴霧に適用して乱流混合速度又はスプレー内の温度又はこの両者を上昇させることができる。二酸化炭素が低下したpHレベル、特に酸性pHレベルに敏感である水性添加剤組成物と共に使用される圧縮流体であるときは、液状混合物のpHは、二酸化炭素を添加剤物質と混合したときに沈殿を防止するように調節することができる。好ましくは、pHは、これを約10に調節するpH緩衝剤、例えば炭酸塩／重炭酸塩緩衝剤を使用して制御される。また、pHは、アルカリ性又はその他の塩基性の物質、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、炭酸カルシウム、その他の塩類を使用することによって制御することができる。

【0087】

本発明は、前記したタイプの製紙機械を含めて、当業者に知られたあらゆる在来紙、テキスタイル又は可撓性シート材料製造装置（加工装置も含めて）で実施することができる。添加剤組成物は、運転速度を含めて機械の運転適性に大きな影響を与えることなくシート材料に適用することができる。添加剤組成物は、紙、テキスタイル又は可撓性シート製品の製造における任意の時点で直接的に又は間接的にスプレーから適用することができる。搬送される紙、テキスタイル又

は可撓性シート材料は、噴霧適用中に支持しなくても又は当業者に知られた手段によって支持してもよい。添加剤組成物は、紙、テキスタイル又は可撓性シート材料が一つのロールから別のロールに搬送されるときに適用することができる。また、添加剤組成物はその他の操作中にシート材料に適用することができる。

【 0 0 8 8 】

本発明において使用できる間接的適用法は、添加剤組成物をスプレーから少なくとも一つの転写表面に適用し、最後にその表面から添加剤組成物を搬送される紙、テキスタイル又は可撓性シート材料に接触させることにより転写させることを含むが、これに限定されない。好ましい転写表面は、カレンダーロール又はキスロールのようなロール又はローラーである。それほど好ましくないその他の転写表面は、フォーミングワイヤ又は布並びに搬送されるシート材料と次いで折衝されるコンベヤベルト又は材料である。転写表面は所望ならば加熱することができる。

【 0 0 8 9 】

好ましくは、添加剤組成物は、搬送される紙、テキスタイル又は可撓性シート材料の少なくとも一方の表面に直接スプレーから適用される。紙製品又はティッシューパー製品の製造においては、添加剤組成物は、好ましくは紙繊維を含有する搬送されるウェブの少なくとも一方の表面に適用される。添加剤組成物は、抄紙操作のウェットエンド又はドライエンドのいずれかで適用することができる。好ましくは、添加剤組成物は、搬送されるウェブが少なくとも部分的に乾燥された後、さらに好ましくはウェブが実質上乾燥された後にウェブに適用される。ウェブは所望ならば過剰に乾燥し又は加熱することができる。可撓性シート製品の製造においては、添加剤組成物は、好ましくは、搬送される可撓性シート材料の少なくとも一方の表面に適用される。

【 0 0 9 0 】

スプレーオリフィスから搬送されるシート材料までの距離は、本発明の実施において重要ではない。一般に、シート材料は、約4インチ～約24インチから添加剤組成物によって噴霧される。約6インチ～約18インチの距離が好ましい。使用される距離は特定の適用に依存する。所望ならば、静電噴霧を使用して、米

国特許第 5, 106, 650 号に開示された方法を使用することによって、適用効率を高めることができる。

【 0 0 9 1 】

噴霧は、固定又は往復スプレーガンを使用し或いはその他の配置を使用することによって搬送されるシート材料に向けることができる。単一のスプレーガンの噴霧幅よりも広い搬送シート材料の全体に均一な適用を生じさせるためにオーバーラップする羽毛状噴霧の付着を与えるようにマルチスプレーガンを配置することができる。特に、揮発性溶媒を実質上含まない添加剤組成物による多くの適用の場合には、低い適用速度が望ましく、そのためには小さいオリフィス寸法及び広い噴霧ファンが好ましい。噴霧速度をさらに低下させるためにプレオリフィスを使用できる。

【 0 0 9 2 】

噴霧適用中における紙、テキスタイル又は可撓性シート材料の搬送速度は、本発明の実施にとって重要ではない。一般に、その速度は、特定の製造又は加工操作に普通に使用されているものである。上記したように、速度は、一般に、製造される製品及び使用される機械についての要求により決定される。好ましくは、シート材料は処理量を高めるために迅速に搬送される。遅い搬送速度を使用できるが、一般に、速度は、適用に好適であるならば、約 50 m / 分以上、好ましくは約 100 m / 分以上、より好ましくは約 150 m / 分以上、さらに好ましくは約 200 m / 分以上である。ティッシュペーパーのようなある種の製品については、例えば約 1000 m / 分以上のような非常に早い速度を使用することができる。

【 0 0 9 3 】

搬送される紙、テキスタイル又は可撓性シート材料に適用される添加剤組成物の量は、本発明の実施にとって重要ではなく、一般に、当業者に知られているように、適用される特定の添加剤組成物並びに特定の製品の性質及び性能に依存する。添加剤組成物の適用量は、一般に性能とコストの間の釣合である。一般に、所望の性能に必要な最低量の添加剤組成物を使用することが望ましい。例えば、ソフトティッシュペーパーを形成するのに適用される柔軟剤のレベルは、少な

くとも感知できる軟らかさの相違をペーパーに付与するのに有効なレベルであるべきである。最低の有効レベルは、処理するシート材料の特定のタイプ及び適用する特定の柔軟剤によって変動する。一般に、シート材料の仕上げられた基本重量を基にして約0.1重量%以下の添加剤組成物量は柔らかさの改善という点では美容用ティッシュに利点をそれほど与えないが、5重量%以上の量はそれよりも少ない量以上に柔らかさの改善を殆ど又は全く示さないし、経済的に魅力的でないようにさせる。これよりも多い量は皮膚に検出できるほどの残留を残すであろう。

【0094】

他方、皮膚に移行させようとする成分を含有するローションのような添加剤は、一般に、ティッシュ自体の性質を正に変性しようとする量よりも多い量でシート材料に適用することができる。これよりも多い量又は少ない量を適用できるけれども、添加剤組成物は、一般に、シート材料の重量を基にして、約0.1～約50重量%の範囲で適用される。典型的には、適用量は約40%以下、特に約30%以下、さらには約20%以下である。多くの添加剤組成物は、約0.1～約15%、さらに詳しくは約0.3～約10%の量で適用される。いくつかの低レベル添加剤組成物は望ましくは約5%以下、さらには約3%以下の量で適用される。

【0095】

紙、テキスタイル又は可撓性シート材料に適用される添加剤組成物の物理的形態は、本発明の実施にとって重要ではない。好ましくは、シート材料への添加剤組成物の適用は巨視的に均一である。適用された添加剤組成物は連続した又は不連続の被膜又は被覆の形態であってよく、或いはランダムな不連続の液滴又は粒状物のパターンであり、或いはばらばらの液滴又は粒子であってよい。適用された添加剤組成物は、シート材料に付着されたときに液体、半固体又は固体であってよい。適用された添加剤組成物はシート材料に吸収されても又はその表面上に実質上留まっていいてよい。好ましくは、適用された添加剤組成物はシート材料に付着する。

所望ならば、適用された添加剤組成物を含有するシート材料に加熱又は乾燥の

ような適用後の処理を実施してもよい。

【 0 0 9 6 】

本発明の好ましい形態を説明したけれども、当業者には、本発明の精神及び範囲から逸することなく示した方法と異なった方法を使用できることが明白である。さらに、当業者ならば、特に説明した以外の工程又は操作をシート材料製品の製造に使用できることを認識しよう。

【 0 0 9 7 】

例 1

二酸化炭素を圧縮流体として使用し、オレンジ色プレオリフィスを有する U N I C A R B (登録商標) スプレーガン及びスプレーチップ 0 . 0 3 - 0 . 0 8 (ノードソン社製) を備えた U N I C A R B (登録商標) システムサプライユニットを使用することによって、変性シリコーン柔軟剤とローションを含む添加剤組成物を噴霧した。液状混合物を 6 0 ° C の温度及び 1 1 0 0 p s i の圧力で噴霧した。2 0 重量%の二酸化炭素濃度は、良好な霧化を有する角張ったファンパターンを与えた。2 5 % までの二酸化炭素濃度の増加は軟らかい羽毛状の噴霧パターンを生じた。5 0 % までの二酸化炭素濃度の増加は、非常に良好なファンパターン及び微細な霧化を有する減圧性噴霧を生じた。この高レベルの二酸化炭素を添加剤組成物と均一に混合し、噴霧適用速度を低下させた。ティッシュペーパーシート材料に噴霧したが、非常に軽量の添加剤組成物が均一に適用された。

【 0 0 9 8 】

例 2

例 1 と同じ装置及び噴霧条件を使用して、変性ラノリン柔軟剤及びローションを含む添加剤組成物を、液状混合物中に 2 5 % の二酸化炭素を使用して、噴霧した。これは、軟らかく、広く且つ非常に均一である優れたファンパターンを持った減圧性噴霧を生じた。ティッシュペーパー材料に噴霧したが、非常に軽量の添加剤組成物が均一に適用された。次いで、二酸化炭素濃度を 5 0 % まで増加させたが、これは 2 相の液状混合物を生じさせた。この高い二酸化炭素濃度は測定された噴霧速度を 7 6 g / 分から 4 6 g / 分まで低下させた。スプレーは添加剤組成物をペーパータオル製品に均一に適用した。

【 0 0 9 9 】

例 3

例 1 と同じ装置を使用して、第四アミン塩を含む添加剤組成物を、60℃の温度で及び1100 p s i の圧力で液状混合物中に20%の二酸化炭素を使用して、噴霧したが、これは良好な霧化と均一な噴霧パターンを生じさせた。40%までの二酸化炭素濃度及び1500 p s i までの圧力の増加は2相の液状混合物及び僅かに広いファンパターンを生じた。ティッシュペーパーシート材料に噴霧したが、それぞれの場合に非常に軽量の添加剤組成物がティッシュペーパーシート材料に均一に適用された。

【 0 1 0 0 】

例 4

例 1 と同じ装置を使用して、(1) レシチン、第四アミン及びポリエチレングリコールを含有する吸収性組成物；(2) ラノリン；(3) 第四アミン、界面活性剤ブレン及びプロピレングリコールの混合物；並びに(4) シリコンオイルを含む4種の添加剤組成物の全てを、嵩張ったティッシュシートに30%の二酸化炭素濃度で60℃の温度及び1200 p s i の圧力で噴霧した。それぞれは良好な霧化を証明した。

【 0 1 0 1 】

例 5

緑青色(0.05 g p m)を有するU N I C A R B (登録商標)スプレーガン及びスプレーチップ0.06-0.12(ノードソン社製)を備えたU N I C A R B (登録商標)システムサプライユニット(グラコ社製)を使用することによって、親水性陰イオン性スルホコハク酸塩界面活性剤を、二酸化炭素を圧縮流体として使用して噴霧した。液状混合物を55℃の温度及び1250 p s i の圧力で噴霧した。>25%の二酸化炭素濃度は、非常に良好なファンパターン及び微細な霧化を有する減圧性噴霧を生じさせた。60%ほどに高い濃度も同等の結果を持って使用された。二酸化炭素濃度のこの可変性を使用して界面活性剤の流量を細かく制御したが、これは実際に不織おむつカバー原料ウェブへの添加量を細かく制御させた。おむつカバー原料に噴霧したが、非常に軽量の添加剤組成物が

均一に適用された。

【 国 際 調 査 報 告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No. PCT/US 98/21382										
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B05D1/02 D21H23/50 D06M23/10										
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC										
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B05D D21H D06M										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched										
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT										
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages <table border="1"> <tr> <td>A</td> <td> US 5 057 342 A (HOY KENNETH L ET AL) 15 October 1991 cited in the application see the whole document see column 18, line 21 - line 27 --- </td> <td> 1-4, 10-12, 14,16-21 </td> </tr> <tr> <td>A</td> <td> US 5 009 367 A (NIELSEN KENNETH A) 23 April 1991 cited in the application see the whole document see column 19, line 8 - line 15 --- </td> <td> 1-4,10, 11,14, 16-21 </td> </tr> <tr> <td>A</td> <td> WO 93 14259 A (JASPER GMBH) 22 July 1993 see the whole document --- </td> <td> 1,2,8,9, 11,12, 14,16-21 </td> </tr> </table> -/--	A	US 5 057 342 A (HOY KENNETH L ET AL) 15 October 1991 cited in the application see the whole document see column 18, line 21 - line 27 ---	1-4, 10-12, 14,16-21	A	US 5 009 367 A (NIELSEN KENNETH A) 23 April 1991 cited in the application see the whole document see column 19, line 8 - line 15 ---	1-4,10, 11,14, 16-21	A	WO 93 14259 A (JASPER GMBH) 22 July 1993 see the whole document ---	1,2,8,9, 11,12, 14,16-21
A	US 5 057 342 A (HOY KENNETH L ET AL) 15 October 1991 cited in the application see the whole document see column 18, line 21 - line 27 ---	1-4, 10-12, 14,16-21								
A	US 5 009 367 A (NIELSEN KENNETH A) 23 April 1991 cited in the application see the whole document see column 19, line 8 - line 15 ---	1-4,10, 11,14, 16-21								
A	WO 93 14259 A (JASPER GMBH) 22 July 1993 see the whole document ---	1,2,8,9, 11,12, 14,16-21								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.										
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.										
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family </td> </tr> </table>		"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family							
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family									
Date of the actual completion of the international search 27 January 1999	Date of mailing of the international search report 05/02/1999									
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Songy, D									

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 98/21382

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 178 325 A (NIELSEN KENNETH A) 12 January 1993 _____	

1

Form PCT/GA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 98/21382

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5057342 A	15-10-1991	AU 641382 B	23-09-1993
		AU 5204890 A	04-10-1990
		CA 2012705 A	22-09-1990
		DE 69003420 D	28-10-1993
		DE 69003420 T	20-01-1994
		DK 388927 T	25-10-1993
		EP 0388927 A	26-09-1990
		ES 2044284 T	01-01-1994
		JP 7083858 B	13-09-1995
		JP 3504828 T	24-10-1991
		MX 172155 B	06-12-1993
		WO 9011138 A	04-10-1990
		US 5141156 A	25-08-1992
		AU 8313887 A	22-06-1989
		CA 1271671 A	17-07-1990
		DE 3787533 D	28-10-1993
		DE 3787533 T	20-01-1994
		EP 0321607 A	28-06-1989
		ES 2043640 T	01-01-1994
		JP 1258770 A	16-10-1989
		JP 1927328 C	25-04-1995
		JP 6057336 B	03-08-1994
		KR 9310197 B	15-10-1993
		US 5027742 A	02-07-1991
		US 4923720 A	08-05-1990
US 5009367 A	23-04-1991	AU 641144 B	16-09-1993
		AU 5204790 A	04-10-1990
		CA 2012704 A, C	22-09-1990
		DE 69003421 D	28-10-1993
		DE 69003421 T	20-01-1994
		DK 388928 T	25-10-1993
		EP 0388928 A	26-09-1990
		ES 2044285 T	01-01-1994
		JP 7083857 B	13-09-1995
		JP 3504689 T	17-10-1991
		MX 172154 B	06-12-1993
WO 9314259 A	22-07-1993	WO 9011139 A	04-10-1990
		DE 4200352 A	19-08-1993
		CZ 9401640 A	16-11-1994
US 5178325 A	12-01-1993	EP 0620875 A	26-10-1994
		NONE	

フロントページの続き

(72)発明者 ジェフリー デイル ゴード
アメリカ合衆国 25504 ウェストバージ
ニア、バーバズビル、ブレイク ストリー
ト 1275

(72)発明者 ドュエイン フラーンシス バウマート
アメリカ合衆国 06470 コネティカット、
ニュータウン、ハンティントン ロード
38

(72)発明者 リチャード スコット チェザレッティ
アメリカ合衆国 25248 ウェストバージ
ニア、ケーナ、チェスナット リッジ 79

F ターム(参考) 3B154 AA02 AA08 AA09 AA12 AB20
AB22 BB05 BB34 BC01 BD07
BD08 BD10 BD15 BD17 BD20
BE04 BF01 BF02 DA30
4D075 AA01 BB25X DA04 DA25
DB18 DB20 DB31 DC30
4L031 AB01 AB32 BA08 BA32 CA09
DA00
4L055 AG34 AG35 AG36 AG42 AG43
AG51 AG53 AG86 AG88 AH29
AH38 AH50 AJ03 BE08 BE20
FA11 FA16 FA22 FA30 GA04
GA15 GA21 GA29

THIS PAGE BLANK (USPTO)